

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-268361

(43)Date of publication of application : 14.10.1997

(51)Int.Cl. C23C 4/10
C04B 35/58
// B22F 9/02
B22F 9/04

(21)Application number : 08-106201

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 03.04.1996

(72)Inventor : SHIMATANI TATSUO

(54) POWDER FOR BORIDE CERMET THERMAL SPRAYING**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To form sprayed coating having high hardness and excellent in wear resistance, corrosion resistance, heat resistance, thermal impact resistance and toughness by specifying the elemental compsn.

SOLUTION: This powder contains, by weight, 5.0 to 8.0% B, 15.0 to 30.0% Co, 5.0 to 15.0% Cr, 3.0 to 9.0% W, and the balance Mo with inevitable impurities. Each element works as the following manner by their incorporation in the above range. B is needed for the formation of combined boride phases and imparts sufficient hardness, strength and wear resistance to the obtd. sprayed coating layer. Mo is needed also for the formation of combined boride phases and contributes to the improvement of sufficient hardness, strength, wear resistance, corrosion resistance and the yield at the time of thermal spraying similarly to B. Co is needed also for the formation of combined boride phases and imparts high temp. strength and oxidation resistance to the sprayed coating layer. Cr contributes to the improvement of its corrosion resistance, heat resistance, oxidation resistance and toughness. W forms metallic bonding phases with Co and Cr to further increase its corrosion resistance and strength.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3134767

[Date of registration] 01.12.2000

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 6 8 3 6 1

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|--------|---------------|---------|
| C 2 3 C 4/10 | | | C 2 3 C 4/10 | |
| C 0 4 B 35/58 | 1 0 5 | | C 0 4 B 35/58 | 1 0 5 C |
| // B 2 2 F 9/02 | | | B 2 2 F 9/02 | A |
| 9/04 | | | 9/04 | C |

審査請求 未請求 請求項の数 4

F D

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-106201

(22) 出願日 平成8年(1996)4月3日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 島谷 竜男

神奈川県大和市下鶴間3860 住友金属鉱山
株式会社内

(74) 代理人 弁理士 押田 良久

(54) 【発明の名称】 硼化物系サーメット溶射用粉末

(57) 【要約】

【課題】 高硬度で耐摩耗性、耐食性、耐熱性に優れ、
しかも耐熱衝撃性および靱性をも有するサーメット溶射
被膜を形成するための溶射用粉末を提供する。

【解決手段】 重量比にてMo 45.0～65.0%、
B 5.0～8.0%、Co 15.0～30.0%、Cr
5.0～15.0%、W 3.0～9.0%を含み、残部
不可避免の不純物から構成される複合粉末組成物からなる
硼化物系サーメット溶射用粉末。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量比にてB5.0～8.0%、Co15.0～30.0%、Cr5.0～15.0%、W3.0～9.0%を含み、残部Moと不可避の不純物から構成された複合粉末組成物からなる硼化物系サーメット溶射用粉末。

【請求項2】 粒度が5～45 μ mである請求項1記載の硼化物系サーメット溶射用粉末。

【請求項3】 粒度が15～53 μ mである請求項1記載の硼化物系サーメット溶射用粉末。

【請求項4】 重量比にてMoとBとの合計量が50.0～70.0%、CoとCrとWとの合計量が25.0～45.0%である請求項1～3のいずれか1項に記載の硼化物系サーメット溶射用粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、代表的な溶射用サーメット材料であるタングステンカーバイド・コバルト(WC-Co)系溶射被覆層に匹敵する硬さおよび耐摩耗性と、クロムカーバイド・ニッケルクロム(Cr₃C₂-NiCr)系溶射被覆層を凌駕する耐熱性および耐酸化性を有し、かつ前記WC-Co系およびCr₃C₂-NiCr系溶射被覆層には見られない高い耐熱衝撃性および靱性を有するサーメット溶射被膜を生成するための溶射用粉末に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、工業の発展に伴う産業用機械等の高性能化、高精度化、多様化およびエネルギーコストの低廉化が進むにつれ、溶射材料に金属とセラミックスを成分とする材料を用いて溶射によりサーメット複合皮膜を形成するサーメット溶射被覆層に対する要求性能はますます厳しくなり、以前に増して優れた性能を必要とするようになってきている。従来、サーメット溶射被覆層(以下、単に被覆層または被膜層ともいう。)として施されている代表的なものは温度によって異なる使用特性を有しており、常温から500℃程度までの温度範囲においてはWC-Co系やWC-Ni系のものが、またこれより高い900℃までの高温域においてはCr₃C₂-NiCr系やCr₃C₂-Ni系のものが使用され、これらの被膜層はそれぞれ目的に応じた硬度と、耐熱性、耐摩耗性、耐酸化性などを有している。

【0003】しかしながら、上記したように最近の産業の発展に伴って、サーメットの使用環境が多様化するにつれて、より一層これらの特性の優れたものが望まれており、上記した特性にさらに耐熱衝撃性、靱性を兼ね備えた被膜材料の開発が望まれている。その一例を挙げると、自動車用等の表面処理鋼板を製造するための高温の

表面に均一な亜鉛メッキを被着させるために用いられるシンクロール、サポートロール等を被覆する被膜層には、単に高い硬度や単耐熱性、耐摩耗性を有するのみならず、熔融金属に対する耐食性、耐熱衝撃性や優れた靱性が求められる。

【0004】前記した従来型のサーメット被膜のうち、WC-Co系のものは、500℃までの乾燥雰囲気中では、硬度や耐摩耗性は優れているものの耐食性や耐熱性が低く、特に500℃以上の酸化性雰囲気における耐熱性や耐食性に問題がある。また、Cr₃C₂-NiCr系のものは、900℃の高温域まで、耐食性や耐熱、耐酸化性は維持されるものの硬度や耐摩耗性が劣る。さらにこれらの被膜は一般に耐熱衝撃性が低く、靱性が劣っているので被膜層が剥離し易く用途範囲が限られている。

【0005】以上のように従来用いられている被膜は、高硬度で耐摩耗性が優れていても耐食性や耐熱性が劣っていたり、耐熱性や耐食性が優れていても耐摩耗性や硬度が不十分であったりする上に、いずれも耐熱衝撃性が低くまた靱性が劣り、これらすべての要求特性を同時に満足することができるサーメット溶射被膜が得られていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のサーメット溶射被膜における上記の問題点を鑑みてなされたものであって、高硬度で耐摩耗性、耐食性、耐熱性に優れ、しかも耐熱衝撃性および靱性をも有するサーメット溶射被膜を形成するための溶射用粉末を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、Mo₂CoB₂で表わされるMo-Co系の複硼化物は、高い硬度や耐摩耗性を示すだけでなく、優れた耐熱衝撃性と靱性を有すること、さらに前記複硼化物に金属結合相として優れた耐熱性を有するCo-Cr-W系合金相を組み合わせ、これらをサーメット化することによって、高い硬度と耐摩耗性を有し、耐熱、耐酸化性および耐熱衝撃性を併せ有するサーメット溶射被膜を得ることができることを見出した。また、前記サーメット被膜中に適量の複硼化物相を緻密にしかも均一に分散形成させるためには含有させるべきBに最適添加範囲が存在すること、また金属結合相となるCoとCrとWは合金の状態ではなく、それぞれを単体金属として添加するのが適当であることを見出した。

【0008】すなわち、本発明は、重量比にて重量比にてB5.0～8.0%、Co15.0～30.0%、Cr5.0～15.0%、W3.0～9.0%を含み、残部Moと不可避の不純物から構成された複合粉末組成物からなる硼化物系サーメット溶射用粉末。

【0009】そして、前記溶射用粉末を構成する粉末の好ましい粒度は溶射方法によって異なるが、大気または減圧プラズマ溶射法を採用する場合には $15 \sim 53 \mu\text{m}$ の範囲が適当であり、また高速ガス炎溶射法による場合には $5 \sim 45 \mu\text{m}$ もしくは $15 \sim 53 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。また、前記複合粉末組成物は、MoとBとの合計が $50.0 \sim 70.0\%$ 、CoとCrとの合計が $25.0 \sim 45.0\%$ の範囲であることが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明による硼化物系サーメット溶射被覆層を得るためのサーメット溶射用粉末の構成成分は上記した如くであるが、以下にそれぞれの成分限定理由について説明する。

【0011】Bは、MoおよびCoと結合して複硼化物相を形成するために必要な元素であって、サーメット溶射用粉末中のBの含有量が 5.0 重量%未満では、溶射被覆時の熱影響と酸化により溶射被覆層中のB量が 3.0 重量%未満にまで低下するため、得られた溶射被覆層に十分な硬度と耐摩耗性が得られない。一方、 8.0 重量%を超えると、硬度は高くなるが溶射被覆層の強度（靱性や耐熱衝撃性）が著しく低下する。従って、溶射用粉末中のB含有量は、 $5.0 \sim 8.0\%$ の範囲が適当である。

【0012】Moは、Bと同様に複硼化物相を形成するために必要な元素であり、該複硼化物相は、 Mo_2CoB_2 で表されるが、サーメット溶射粉末中のMoの含有量が 45.0 重量%未満では、前記複硼化物相の形成は不十分となり、溶射被覆層は所望の硬度と耐摩耗性が得られない。一方、 65.0 重量%を超えると硬度、耐摩耗性および溶融亜鉛や溶融アルミニウムに対する耐食性は向上する靱性や耐熱衝撃性、さらには粉末の溶射付着効率（溶射時の歩留り）が著しく低下する。従って、溶射用粉末中のMo含有量は、 $45.0 \sim 65.0\%$ の範囲が適当である。

【0013】Coは、金属結合相形成の主体となる元素であるが、一方において複硼化物相の形成にも欠かせない元素であり、得られた溶射被覆層に高温強度、耐酸化性を付与する効果を有する。Coの含有量が 15.0 重量%未満では形成される金属結合相と複硼化物相との相互固溶量が少なくなるためにその結合力が低下し、かつ気孔等の欠陥が発生し易くなる。一方、 30.0 重量%を超えると、金属結合相における耐食性を低下させるとともに、複硼化物中において脆弱な CoB 等の硼化物が多量に形成するようになるので溶射被覆層の靱性が低下してしまう。従って、溶射用粉末中のCo含有量は、 $15.0 \sim 30.0$ 重量%の範囲が適当である。

0 重量%未満では、上記した効果が十分に得られず、また、 15.0 重量%を超えると、得られた溶射被覆層における耐食性、耐熱性および耐酸化性をさらに向上させるものの靱性を低下させるので好ましくない。従って、溶射用粉末中のCr含有量は、 $5.0 \sim 15.0$ 重量%の範囲が適当である。

【0015】Wは、金属結合相を形成するCoとCrと結合して、該金属結合相の耐食性と強度とを一層高めるとともに、さらには W_2CoB_2 で表される複硼化物を形成するために必要な元素である。Wの含有量が 3.0 重量%未満では前記した効果は得られず、また 9.0 重量%を超えると金属結合相の強度がかえって低下してしまう。従って、溶射用粉末中のW含有量は、 $3.0 \sim 9.0$ 重量%の範囲が適当である。

【0016】そして、本発明の溶射用粉末組成物においては、さらにMoとBとの合計量を $50.0 \sim 70.0$ 重量%に、またCoとCrとWの合計量を $25.0 \sim 45.0$ 重量%に規制することにより、得られた溶射被覆層の脆化や剥離現象を抑制することができる。また、上記した本発明の溶射用粉末を製造する場合にはCo、CrおよびWをそれぞれ単体金属粉末として用いることが肝要である。これは、これらの元素を合金粉末の形態、例えばステライト合金粉末等の形態で用いた場合には、合金粉末中のCoはMoB等の硼化物と結合し難く Mo_2CoB_2 複硼化物が形成されにくいからである。

【0017】本発明の溶射用粉末を用いて基板上にサーメット溶射被覆する方法としては、常法、つまり溶射ガンを使用した大気または減圧プラズマ溶射法もしくは高速ガス炎溶射法が適用される。通常、プラズマ溶射法には $15 \sim 53 \mu\text{m}$ の粒径の溶射用粉末が、また高速ガス炎溶射法には $5 \sim 45 \mu\text{m}$ もしくは $15 \sim 53 \mu\text{m}$ の粒径の溶射粉末が使用される。これらの粉末が、上記した粒度範囲よりも粗い場合には、緻密な溶射被覆層を形成させることが困難であり、従って硬度の低い溶射被覆層しか得られない。また、上記範囲よりも粒度が微細である場合には、粉末の流動性が低下するとともに、受熱効率の高い微細粉末が溶融して、溶射ガンのノズル内面に堆積するために溶射作業性が著しく損なわれる。

【0018】

【実施例】以下に本発明の実施例を従来例と比較して説明する。尚本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0019】実施例1：Bを 10.1 重量%含有するMoB粉末、Co粉末、Cr粉末およびW粉末をそれぞれ 70 重量%、 18 重量%、 8 重量%および 4 重量%採取し、ステンレス鋼製容器に入れて振動ボールミル内で 24 時間湿式で粉砕混合した。該容器から取り出したスラ

末を調製した。

【0020】得られた溶射用粉末の化学組成を表1に示す。次にこの粉末を使用して高速ガス炎溶射法（燃料は水素-酸素）により、SS400製基板上に0.4mm厚さの溶射被覆層を形成した。その後、機械加工および表面研磨により、該被覆層表面の凹凸を取り除き平滑度▽▽▽の試験片を得た。

【0021】前記の基板表面に形成された溶射被覆層をCu- κ X線回折法により同定した結果、主として Mo_2CoB_2 の三元系複硼化物相が認められた。またE PMA定量分析による被覆層の組成分析を行った結果を表2に示す。また試験片表面のビッカース硬度（荷重：0.3kgf）は1,250であり、往復運動摩耗試験機を用い、JIS H 8503 第9項に規定された試験方法に従って、相手材にSiC研磨紙320番を使用し、試験荷重を3.0kgf、往復荷重回数を1,600回として試験片の耐摩耗性試験を行った結果、摩耗減量は、0.50mg/cm²であった。

【0022】一方、試験片を600℃の電気炉中に30分間保持した後、水中で急冷する熱サイクルを繰り返し20回行い、1回毎に被覆層に生ずる亀裂や剥離の有無を目視およびカラーチェックにより観察して耐熱衝撃性の評価を行った結果、該熱サイクル中には異常は認められず、高い耐熱衝撃性を有することが分かった。次に、試験片を900℃の電気炉中に2時間保持して被覆層の*

*酸化増量の測定を行ったところ、その値は1.7mg/cm²であり、高い耐酸化性を有することが確認された。以上の諸特性試験結果を総括して表3に示す。以上の結果から本発明によるサーメット溶射被膜は、硬度、耐摩耗性、耐高温酸化性、耐熱衝撃性および高温硬度（耐熱性）の諸特性に優れており、本発明の有効性は十分に立証されたものと言える。

【0023】実施例2～4および従来例1～3：混合する粉末の添加量と分級粒度範囲を変えた以外は実施例1と同様の原料粉末を用い、その所定量を粉碎混合し、造粒後焼結して実施例2～4の溶射用粉末を得た。また、W粉末、Co粉末およびC粉末ならびにCr粉末、Ni粉末およびC粉末の所定量を用いて、それぞれ従来法によるWC-Co系サーメット溶射被膜形成用粉末（従来例1～2）およびCr₃C₂-NiCr系サーメット溶射被膜形成用粉末（従来例3）を作成した。これらの粉末組成物の化学組成を表1に併せ示す。

【0024】次に、これらの溶射用粉末を用いて実施例1と同様にしてSS基板上に高速ガス炎溶射法による溶射被覆層を形成した試験片を得、各試験片について実施例1と同様にして、溶射被覆層の組成分析および特性試験を行い、それぞれ表2および表3に示した。

【0025】

【表1】

| 実施 番号 | 化 学 組 成 | | | | | | | 粒 度 範 囲 |
|----------|---------|-----|------|------|-----|------|------|------------|
| | Mo | B | Co | Cr | W | C | Ni | |
| 実施例1 | 61.4 | 7.5 | 17.7 | 7.5 | 4.3 | — | — | 5～45 |
| 実施例2 | 49.3 | 5.8 | 27.2 | 12.3 | 5.1 | — | — | 15～53 |
| 実施例3 | 53.4 | 6.4 | 22.6 | 10.1 | 6.4 | — | — | 15～53 |
| 実施例4 | 57.9 | 7.0 | 19.8 | 5.5 | 8.5 | — | — | 5～45 |
| 従来例1 | — | — | 12.0 | — | bal | 5.3 | — | 5～45 |
| 従来例2 | — | — | 18.9 | — | bal | 5.0 | — | 15～53 |
| 従来例3 | — | — | — | 68.2 | — | 10.4 | 20.8 | 5～45 |

【0026】

※ ※【表2】

| 実施 番号 | 化 学 組 成 | | | | | | |
|----------|---------|-----|------|------|------|-----|------|
| | Mo | B | Co | Cr | W | C | Ni |
| 実施例1 | 62.1 | 4.5 | 17.1 | 7.4 | 4.0 | — | — |
| 実施例2 | 48.9 | 3.3 | 27.3 | 12.5 | 5.0 | — | — |
| 実施例3 | 53.5 | 3.7 | 21.9 | 9.9 | 6.1 | — | — |
| 実施例4 | 56.5 | 4.0 | 19.6 | 5.4 | 8.7 | — | — |
| 従来例1 | — | — | 9.2 | — | 81.9 | 4.9 | — |
| 従来例2 | — | — | 14.8 | — | 77.7 | 4.5 | — |
| 従来例3 | — | — | — | 62.5 | — | 9.8 | 18.4 |

| 7 | | | | | | 8 |
|-------|---------|---------|--------------------|-----|--------------------|----------|
| 番 号 | 物 相 | (0.3kg) | mg/cm ² | 回数 | mg/cm ² | Hv(900℃) |
| 実施例 1 | Mo2CoB2 | 1250 | 0.50 | >20 | 1.7 | 645 |
| 実施例 2 | Mo2CoB2 | 1150 | 0.61 | >20 | 1.3 | 575 |
| 実施例 3 | Mo2CoB2 | 1175 | 0.54 | >20 | 1.5 | 570 |
| 実施例 4 | Mo2CoB2 | 1220 | 0.55 | >20 | 1.7 | 615 |
| 従来例 1 | WC | 1150 | 0.75 | 6 | 90 | 290 |
| 従来例 2 | WC | 1100 | 0.89 | 10 | 72 | 245 |
| 従来例 3 | Cr3C2 | 850 | 1.28 | 11 | 3.1 | 380 |

【0028】以上の結果によれば、本発明による溶射用粉末を使用して得られた硼化物系サーメット溶射被膜は、従来使用されてきたWC-Cr系サーメット溶射被膜に匹敵する硬度と耐摩耗性を有し、またCr₃C₂-NiCr系サーメット溶射被膜を凌駕する耐酸化性と耐熱性を備えるとともに、これら従来のサーメット溶射被膜に比べて著しく高い耐熱衝撃性を有することが分かる。また470℃で溶融しているZn-0.15%Al中へ120時間(5日間)の浸漬試験を行ったところ実施例1の腐食減量は、121mg/cm²であり、被膜残存率は78.6%であった。同様に従来例1の腐食減量は282mg/cm²であり、被膜残存率は33.9

%であり、この溶融亜鉛および溶融アルミニウムへの浸漬試験結果によれば、本発明のサーメット溶射被膜のこれら溶融金属に対する耐腐食性は従来のサーメット溶射被膜に比べて一段と優れていることが確認された。

【0029】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の溶射用粉末を使用して得られた硼化物系サーメット溶射被膜は、硬度、耐摩耗性、耐食性、耐熱性に優れ、しかも耐熱衝撃性および靱性をも有するので幅広い用途に使用することができ、工業上極めて有用な発明であるということができる。